



TITLE:

Nanoscale Electronic Properties of Conjugated Polymer Films Studied by Conductive Atomic Force Microscopy(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Osaka, Miki

CITATION:

Osaka, Miki. Nanoscale Electronic Properties of Conjugated Polymer Films Studied by
Conductive Atomic Force Microscopy. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20406>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; Chapter 2 was reprinted from Polymer, 54, Miki Osaka, Hiroaki Bente, Li-Ting Lee, Hideo Ohkita, and Shinzaburo Ito, Development of Highly Conductive Nanodomains in Poly(3-hexylthiophene) Films Studied by Conductive Atomic Force Microscopy, 3443?3447, Copyright (2013), with permission from Elsevier. Chapter 3 was reprinted with permission from J. Phys. Chem. C 2015, 119, 24307?24314. Copyright 2015 American Chemical Society. Chapter 4 was reprinted with permission from ACS Macro Lett. 2015, 4, 879?885. Copyright 2015 American Chemical Society.

| | | | |
|---|--|----|---------|
| 京都大学 | 博士（工学） | 氏名 | 尾 坂 美 樹 |
| 論文題目 | Nanoscale Electronic Properties of Conjugated Polymer Films Studied by Conductive Atomic Force Microscopy (電流計測原子間力顕微鏡による共役高分子薄膜のナノ電子物性の解明) | | |
| <p>(論文内容の要旨)</p> <p>共役高分子薄膜は、分子スケールの凝集形態、非晶－結晶構造、ブレンド膜における相分離構造など幅広い空間スケールにわたる階層構造を有しており、マクロな光・電子物性はこれらの微視的構造に強く依存している。本論文は、電流計測原子間力顕微鏡（電流計測 AFM）を用いて、共役高分子薄膜の局所的な電荷輸送特性を解明するとともに、マクロな光・電子機能との関係を明らかにした研究成果をまとめたものである。本論文は、序論を含め 6 章で構成されている。</p> <p>第 1 章は序章であり、本研究に至る歴史的背景と目的、実験手法、ならびに本論文の概要について述べている。第 2 章から第 6 章は二つの部に分かれている。</p> <p>第 1 部は、第 2 章、第 3 章、第 4 章の 3 章から構成されている。単一の結晶性共役高分子からなる薄膜を扱い、製膜条件や熱処理条件が正孔輸送特性に与える影響、電子輸送特性の観察について検討している。各章の内容は次のように要約される。</p> <p>第 2 章では、代表的な結晶性共役高分子である poly(3-hexylthiophene) (P3HT) を用いて、低沸点溶媒を用いることで低結晶化度かつ低電気伝導度の薄膜を、高沸点溶媒を用いることで高結晶化度かつ高電気伝導度の薄膜を作製し、電流計測 AFM 測定を用いて局所的な正孔輸送特性について研究している。これにより、高結晶化度かつ高電気伝導度の膜には直径 80–100 nm 程度の高導電性ドメインが最も多く存在することを初めて明らかにした。さらに、薄膜の表面積の 52%を占めるこれらの高導電性ドメインが、膜全体を流れる電流値の 66%を担っていることを明らかにし、高効率な電荷輸送のために高導電性ドメインが重要であることを示した。また、電流計測 AFM 測定で得られるミクロな局所電流値の平均と、蒸着電極を用いて得られるマクロな電流値との間に良い線形関係があることを明らかにし、局所的な電気物性の違いに基づきマクロな正孔輸送特性の違いを説明できることを実証した。</p> <p>第 3 章では、結晶性共役高分子の結晶化度と正孔輸送特性とをより詳細に議論するため、P3HT 薄膜の結晶化を加熱処理により促進し、電流計測 AFM の定点測定により加熱にともなう局所的な正孔輸送特性の変化について定量的に研究している。加熱処理により局所的な電流値は膜全体で向上するが、高導電性ドメインほど電流値の増加は大きく、相対的な導電性の空間分布はほとんど変化しないことを明らかにした。すなわち、加熱処理後も高導電性ドメインは周辺より高い導電性を示し、低導電性ドメインは低い導電性を示した。さらに、加熱処理による導電性の向上は、高導電性のドメインの中央部においてより顕著に進行することを明らかにした。また、これらの高導電性ドメインのサイズは、散乱法を用いて評価した結晶サイズよりも 1 桁大きく、P3HT 微結晶の集合により形成されていることが分かった。吸収スペクトルの温度依存性を測定したところ、加熱により P3HT 微結晶は完全には融解しないことから、加熱前後で P3HT 微結晶の位置が保持されるために高導電性ドメインの空間分布に変化がみられないことを明らかにした。また、微結晶の密な領域では結晶成長による電氣的なつながりが形成されやすいためドメイン内で効率よく正孔輸送性が向上すると考えられた。</p> <p>第 4 章では、ナフタレンジミド系の電子輸送性共役高分子 (N2200) の電流計測 AFM 測定を実現</p> | | | |

| | | | |
|---|--------|----|---------|
| 京都大学 | 博士（工学） | 氏名 | 尾 坂 美 樹 |
| <p>するとともに局所的な電子輸送特性について研究している。電子電流を測定するにはカルシウムなど大気中で不安定な仕事関数の低い電極を用いる必要があり、測定が困難であるため報告例は見られなかった。大気中で安定な ITO 電極基板を ethoxylated polyethylenimine (PEIE) で表面修飾することによりその仕事関数を引き下げることで、これまで困難であった局所的な電子輸送特性の電流計測 AFM 測定を可能にした。これを用いることで正孔輸送性/電子輸送性共役高分子のブレンド薄膜について、電子輸送性のネットワークの選択的な観測を実現し、任意の場所における電流－電圧特性を明らかにした。さらに N2200 単一膜の電氣的な構造を可視化することにも成功し、N2200 の電子輸送ネットワークは長さ十マイクロメートルスケールの繊維状の構造であることを明らかにした。</p> <p>第 2 部は、第 5 章と第 6 章の 2 章から構成されている。第 2 部では、正孔輸送性の共役高分子と電子輸送性の共役高分子からなるブレンド膜を扱い、製膜条件や処理条件に依存する相分離構造が正孔輸送特性に与える影響を検討するとともに太陽電池特性との関連を議論している。各章の内容は次のように要約される。</p> <p>第 5 章では、異種材料が混合したブレンド膜の正孔輸送性について研究している。ドメインが膜厚方向に貫通するモデル系として、サブマイクロメートルスケールの大きな相分離構造を有する P3HT とフルオレン系の電子輸送性共役高分子（PF12TBT）とのブレンド薄膜を作製し、電流計測 AFM 測定を行った。その結果、P3HT 単一膜に近い正孔輸送性を示す P3HT ドメインの中心部に比べ、P3HT ドメインと PF12TBT ドメインの界面では正孔輸送性は著しく低く、PF12TBT が正孔輸送を阻害していることが示唆された。また、加熱による正孔輸送性の変化を追跡することで、加熱の初期には P3HT ドメイン全体で正孔輸送性が向上し、その後 P3HT ドメイン中心部では正孔輸送性がさらに向上するものの界面付近では低下することを初めて明らかにした。吸収スペクトルから、初期の変化は P3HT のコンフォメーション変化によるものであり、その後の変化は相分離の進行によるものであると考えられた。さらに、界面の正孔輸送性の加熱温度依存性を検討し、太陽電池特性との関係について議論している。</p> <p>第 6 章では、製膜溶媒の選択および加熱処理温度の最適化により高効率な太陽電池特性を示す P3HT/PF12TBT ブレンド薄膜の正孔輸送特性について電流計測 AFM 測定により研究している。高効率なブレンド薄膜では、正孔を全く輸送しない PF12TBT ドメインは見られず膜全体から正孔電流が観測され、P3HT と PF12TBT は電流計測 AFM の解像度（約 20 nm）以下で混合していると考えられた。さらに、単一膜とブレンド膜の電流値のヒストグラムの比較から、膜内の P3HT は全てネットワークを形成し正孔輸送に寄与していることが示唆された。このような高い正孔輸送能を有する混合領域の形成が高効率な太陽電池特性の起源であることを明らかにした。</p> <p>最後に、結晶および非晶構造を有する共役高分子薄膜あるいはブレンド薄膜の局所的な電荷輸送特性を研究した本論文全体の成果を要約している。</p> | | | |

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、共役高分子薄膜の局所的な電荷輸送特性を、電流計測原子間力顕微鏡(電流計測 AFM)を用いて解明するとともに、太陽電池特性などのマクロな光・電子機能との関係を明らかにした研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のように要約される。

- (1) 代表的な結晶性共役高分子である poly(3-hexylthiophene) (P3HT) を用いて、沸点の異なる溶媒から製膜することにより結晶化度の異なる薄膜を作製し、電流計測 AFM 測定を行った。その結果、高結晶性の膜には、直径 80–100 nm 程度の高導電性ドメインが最も多く存在し、表面積の 52%を占有する高導電性ドメインが膜全体の総電流の 66%を担っていることを明らかにした。
- (2) P3HT 薄膜を加熱処理により結晶化を促進させ、それにとまなう局所的な正孔輸送特性の変化を電流計測 AFM の定点測定により追跡した。その結果、熱処理によって、導電性の空間分布は保持したまま、高導電性ドメインの導電性がさらに向上することが分かった。この高導電性ドメインのサイズは、散乱法により評価した結晶サイズよりも 1 桁大きく、P3HT 微結晶の集合により形成していることを明らかにした。
- (3) 負電極として ethoxylated polyethylenimine (PEIE) により表面修飾した ITO 電極基板を用いることで、これまで困難であった局所的な電子輸送特性の電流計測 AFM 測定を実現した。その結果、P3HT とナフタレンジミド系の電子輸送性共役高分子 (N2200) のブレンド膜における電子輸送ネットワークを選択的に観測することに成功した。さらに、N2200 薄膜に対しては長さ十マイクロメートルにおよぶ繊維状の構造が観察され、高効率な電子輸送を担う微細構造であると考えられた。
- (4) P3HT とフルオレン系の電子輸送性共役高分子 (PF12TBT) とのブレンド膜に対して、製膜溶媒、加熱処理にとまなう局所的な正孔輸送特性の変化を電流計測 AFM 測定により観測し、P3HT/PF12TBT ブレンド膜からなる太陽電池特性と比較検討を行った。その結果、高沸点溶媒により製膜したブレンド膜には P3HT と PF12TBT が混ざり合った混合領域が界面に観測され、低沸点溶媒で製膜した膜では混合した領域が膜全体に対して観測された。さらに、低沸点溶媒で製膜した膜では、加熱後も電流計測 AFM の空間分解能以下で混合しつつ P3HT 単一膜に匹敵する高い導電性ネットワークが構築されることが分かった。太陽電池特性は、これら混合領域における導電特性と強い相関を示すことを明らかにした。

以上要するに、本論文は、結晶および非晶構造からなる共役高分子薄膜のミクロな局所電荷輸送特性を、電流計測 AFM を用いて解明するとともに、太陽電池特性というマクロ光・電子物性との関係を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。